

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
12 février 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/013403 A2

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : D06N

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2003/002317

(22) Date de dépôt international : 22 juillet 2003 (22.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité : 02/09673 30 juillet 2002 (30.07.2002) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : TISSAGE ET ENDUCTION SERGE FERRARI SA [FR/FR]; Zone Industrielle de la Tour du Pin, F-38110 Saint Jean de Soudain (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : MARTIN,

(74) Mandataires : CABINET PLASSERAUD etc.; 65/67 rue de la Victoire, F-75440 Paris Cedex 9 (FR).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,

*[Suite sur la page suivante]*

(54) Title: METHOD FOR THE TREATMENT OF ARCHITECTURAL FABRICS BY MEANS OF IMPREGNATION WITH AN ELASTOMERIC CROSS-LINKABLE SILICONE COMPOSITION, AND ARCHITECTURAL FABRIC COATED BY MEANS OF SAID METHOD

(54) Titre : PROCEDE DE TRAITEMENT PAR IMPREGNATION DE TEXTILES ARCHITECTURAUX PAR UNE COMPOSITION SILICONE RETICULABLE EN ELASTOMERE ET TEXTILE ARCHITECTURAL AINSI REVETU

(57) Abstract: The invention relates to the production of architectural silicone membranes by impregnating an architectural fabric, particularly but not exclusively fiberglass, with an elastomeric silicone composition especially of type RTV-2 which vulcanizes by hydrosilylation (polyaddition). The aim of the invention is to improve a treatment method at least by impregnating fibrous materials with a liquid silicone composition consisting of 100 percent of silicone RTV-2. The inventive method comprises the following essential steps: II) an elastomeric crosslinkable liquid silicone composition comprising (a) a vinyl polyorganosiloxane (POS), (b) at least one hydrogenated POS, (c) a platinum catalyst, (d) an optional adhesive, (e) an optional mineral charge, (f) an optional cross-linkage inhibitor, an optional POS resin, and optional functional additives is applied to a fibrous material; III) cross-linking is done; III) optionally, at least one other sequence comprising steps II) and III) (i representing a positive whole number) as defined above in steps II) and III) is carried out. The inventive method is characterized by the fact that the fibrous material is fully impregnated with a liquid silicone composition as defined above in step II), said liquid silicone composition being fluid and being obtained without being diluted, solubilized, or emulsified. The invention also relates to the (composite) architectural silicone membrane that is fully impregnated with a fluid silicone liquid that consists of 100 percent of RTV-2.

(57) Abrégé : L'invention concerne la réalisation de membranes silicones architecturales obtenues par imprégnation d'un textile architectural, en particulier mais non limitativement d'un tissu de verre, au moyen de la composition silicone -notamment de type RTV2- élastomère vulcanisable par hydrosilylation (polyaddition). Le but de l'invention est la mise au point d'un procédé de traitement au moins par imprégnation de matériaux fibreux, à l'aide d'une composition silicone liquide 100 % silicone RTV-2. Les étapes essentielles du procédé sont les suivantes: II- application sur un matériau fibreux d'une composition silicone liquide réticulable en élastomère, comprenant (a) un polyorganosiloxane (POS) vinylé; (b) au moins un POS hydrogéné; (c) un catalyseur au platine ;(d) éventuellement un promoteur d'adhérence ; (e) éventuellement une charge minérale; (f) éventuellement un inhibiteur de réticulation; et éventuellement une résine POS; éventuellement des additifs fonctionnels; III- réticulation ;III- éventuellement au moins une autre séquence comprenant les étapes II et III (i est un entier positif) répondant à la même définition que celle donnée ci-dessus pour les étapes II et III ; caractérisé en ce que l'étape II est une étape d'imprégnation à cœur du matériau fibreux à l'aide d'une composition silicone liquide telle que définie ci-dessus et étant par ailleurs fluide et obtenue en ayant recours ni à une dilution, ni à une solubilisation, ni à une émulsification. L'invention concerne aussi la membrane silicone architecturale (composite) imprégné à cœur à l'aide d'un liquide silicone fluide 100 % RTV-2.

WO 2004/013403 A2



TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

**PROCEDE DE TRAITEMENT PAR IMPREGNATION DE TEXTILES  
ARCHITECTURAUX PAR UNE COMPOSITION SILICONE RETICULABLE EN  
ELASTOMERE ET TEXTILE ARCHITECTURAL AINSI REVETU**

5 L'invention concerne le traitement de matériaux fibreux (en particulier des supports souples tels que des supports tissés ou des supports non-tissés), par une composition silicone élastomère vulcanisable par hydrosilylation (polyaddition), notamment du type bicomposant (dite RTV-2).

10 Plus précisément, l'invention concerne la réalisation de membranes silicones architecturales obtenues par imprégnation d'un textile architectural, en particulier mais non limitativement d'un tissu de verre ou d'un tissu de fibres synthétiques tel qu'un polyester, au moyen de la composition silicone -notamment de type RTV2- visée ci-dessus.

15 L'invention concerne aussi des membranes silicones architecturales obtenues par imprégnation d'un textile architectural, en particulier mais non limitativement d'un tissu de verre, au moyen de la composition silicone -notamment de type RTV2- visée ci-dessus.

15 Par "*textile architectural*", on entend un tissu ou non tissé et plus généralement tout support fibreux destiné après revêtement à la confection :

- d'abris, de structures mobiles, de bâtiments textiles, de cloisons, de portes souples, de bâches, de tentes, de stands ou de chapiteaux ;
- de meubles, de bardages, d'écrans publicitaires, de brise-vent ou panneaux filtrants ;
- de protections solaires, de plafonds et de stores.

25 Le traitement des textiles architecturaux, à l'aide de compositions silicones liquides réticulables en élastomères, est classiquement réalisé par enduction ou par imprégnation, quand les compositions sont des émulsions ou des solutions.

30 L'enduction silicone est définie comme l'action d'enduire un textile, à l'aide d'une composition silicone liquide réticulable, puis de faire réticuler le film enduit sur le support, de façon à produire un revêtement destiné notamment à le protéger, à lui conférer des qualités particulières, par exemple à lui conférer des caractéristiques d'hydrophobie / 35 d'oléophobie, d'imperméabilisation ou des propriétés mécaniques améliorées ou encore propre à en modifier l'aspect.

35 L'imprégnation est quant à elle définie comme l'action de faire pénétrer un liquide très fluide à base de silicone réticulable à l'intérieur d'un support fibreux (pénétration à cœur) puis de faire réticuler le silicone pour conférer au textile des propriétés du type de celles évoquées ci-dessus.

En pratique, les enductions d'élastomères silicones sur des textiles architecturaux présentent de nombreux avantages liés aux caractéristiques intrinsèques des silicones. Ces

composites présentent notamment une bonne souplesse, une bonne résistance mécanique et un comportement au feu amélioré.

5 Par ailleurs, à la différence des élastomères traditionnels, les silicones leur confèrent entre autres une protection appropriée du fait de leur hydrophobie et de leur excellente résistance aux agressions chimiques, thermiques et climatiques ainsi qu'une forte longévité.

10 Cependant, dans le domaine émergent des composites siliconés pour l'architecture textile, le mode de dépôse des silicones par enduction peut présenter des insuffisances. En effet, les tissus architecturaux exposés aux intempéries ne doivent pas présenter d'effet de remontée capillaire depuis les bordures, ce qui nuirait à leur esthétique et à leur durée de vie. Or, l'enduction ne représente pas une technique efficace pour la protection de matériaux fibreux vis-à-vis du phénomène de remontée capillaire.

15 Pour pallier cela, il était a priori concevable de recourir à la technique d'imprégnation des textiles, au moyen de compositions silicones liquides, par exemple de type RTV-2, réticulables en élastomères.

Mais jusqu'alors les seules compositions silicones liquides connues pour réaliser des imprégnations de textiles, sont des solutions ou des émulsions silicones fluides.

20 En fait, il existait avant l'invention un préjugé technique selon lequel les compositions silicones liquides constituées par des huiles silicones par exemple de type RTV-2, ne pouvaient pas être utilisées pour l'imprégnation de textiles.

25 Nonobstant cela, les inventeurs ont cherché à mettre au point un procédé de traitement au moins par imprégnation de textiles architecturaux, par application d'une composition silicone liquide à base d'huile(s), réticulable en élastomère, ledit procédé devant avoir notamment pour spécifications de permettre l'obtention de textiles architecturaux traités à cœur et en surface, de manière à présenter des propriétés améliorées en termes de renfort mécanique, d'hydrofugation, d'imperméabilisation, d'aspect, d'ignifugation et surtout de résistance à la remontée capillaire.

30 Un autre objectif visé par les inventeurs est la fabrication de membranes silicones architecturales formées par des composites à base de textiles architecturaux et de silicone, lesquelles membranes ont de bonnes propriétés mécaniques et de résistance à la remontée capillaire, ces composites étant susceptibles d'être produits par imprégnation selon le procédé de l'invention.

35 Ces objectifs, parmi d'autres, ont été atteints par les inventeurs qui ont découvert, de façon tout à fait surprenante, et malgré le préjugé technique précité, qu'une composition silicone liquide, dont la phase liquide est essentiellement voire exclusivement formée par une ou plusieurs huile(s) silicones réticulables, notamment à froid, en élastomère, pouvait

être utilisée dans un procédé de traitement par imprégnation de supports fibreux, pour leur conférer des propriétés mécaniques et des propriétés de résistance aux remontées capillaires très satisfaisantes.

5 D'où il s'ensuit que l'invention concerne tout d'abord un procédé de réalisation d'une membrane silicone architecturale par imprégnation d'un textile architectural avec au moins un silicone, comprenant les étapes essentielles suivantes :

-Ii = entier positif-

10 application sur un textile architectural d'une composition silicone liquide réticulable en élastomère, comprenant:

- (a) au moins un polyorganosiloxane (POS) présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles, de préférence en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> liés au silicium ;
- (b) au moins un polyorganosiloxane présentant, par molécule, au moins trois atomes d'hydrogène liés au silicium ;
- 15 (c) une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur, de préférence composé d'au moins un métal appartenant au groupe du platine ;
- (d) éventuellement au moins un promoteur d'adhérence ;
- (e) éventuellement une charge minérale ;
- (f) éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation ;
- 20 (g) et éventuellement au moins une résine polyorganosiloxane ;
- (h) éventuellement des additifs fonctionnels pour conférer des propriétés spécifiques ;

-IIIi = entier positif-

réticulation de la composition de silicone ;

25 -III-

éventuellement au moins une autre séquence opératoire comprenant les étapes Ii ≥ 2 et IIIi ≥ 2 (i étant un entier positif) répondant à la même définition que celle donnée ci-dessus pour les étapes Ii et IIIi;  
caractérisé en ce que l'étape Ii=1 est une étape d'imprégnation à cœur du textile architectural à l'aide d'une composition silicone liquide qui est telle que définie ci-dessus et qui est par ailleurs fluide et obtenue en ayant recours ni à une dilution, ni à une solubilisation, ni à une émulsification.

35 A la connaissance des inventeurs, de telles compositions fluides d'huiles silicone réactives et susceptibles de vulcaniser par polyaddition, n'ont jamais été mises en œuvre dans un procédé d'imprégnation de matériau fibreux.

De telles compositions silicones liquides fluides (huiles) présentent de préférence une viscosité dynamique comprise entre 1000 et 7000 mPa.s, à 25°C, et plus préférentiellement comprise entre 2000 et 5000 mPa.s à 25°C avant réticulation.

5 Toutes les viscosités dont il est question dans la présente demande, correspondent à une grandeur de viscosité dynamique à 25°C, c'est-à-dire la viscosité dynamique qui est mesurée, de manière connue en soi, à un gradient de vitesse de cisaillement suffisamment faible pour que la viscosité mesurée soit indépendante du gradient de vitesse.

10 Avantageusement, la composition silicone liquide fluide huileuse sélectionnée pour l'étape (Ii = 1) d'imprégnation présente, après réticulation complète par effet thermique, à savoir cuisson en étuve ventilée de 30 minutes à 150°C, au moins l'une des propriétés mécaniques suivantes :

15

- une dureté Shore A au moins égale à 2, de préférence comprise entre 5 et 65 ;
- une résistance à la rupture au moins égale à  $0,5 \text{ N.mm}^{-1}$ , de préférence au moins égale à  $1,0 \text{ N.mm}^{-1}$  et plus préférentiellement au moins égale à  $2,0 \text{ N.mm}^{-1}$  ;
- une élongation à la rupture au moins égale à 50 %, de préférence au moins égale à 100 % et plus préférentiellement au moins égale à 200 %.

20 Les techniques générales de l'imprégnation de textiles architecturaux, sont bien connues de l'homme du métier: racle, en particulier par racle sur cylindre, racle en l'air et racle sur tapis, ou par foulardage, c'est-à-dire par exprimage entre deux rouleaux, ou encore par rouleau lécheur, cadre rotatif, rouleau inverse "reverse roll", transfert, pulvérisation.

25 On peut imprégner l'une ou les deux faces de la matière textile, de préférence par foulardage. On procède ensuite au séchage et à la réticulation, de préférence par air chaud ou infra-rouges, notamment de 30 s à 5 min, à une température de réticulation sans dépasser la température de dégradation du support.

Le foulardage représente une technique particulièrement appropriée au procédé de 30 l'invention.

Selon un mode préféré de mise en œuvre du procédé selon l'invention, il est prévu au moins une étape III, dans laquelle l'étape  $Ii \geq 2$  d'application de silicone liquide est une enduction à l'aide d'une composition silicone liquide réticulable en élastomère.

35 Le fait de réaliser un traitement combinant au moins une imprégnation et au moins une enduction silicone est un gage de qualité pour le textiles architecturaux dont on cherche à modifier les propriétés, notamment la résistance aux remontées capillaires, sans préjudice aux autres propriétés mécaniques, d'hydrofugation, de résistance au feu, d'aspect.

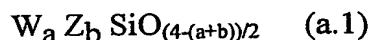
La fluidité de la composition silicone liquide réticulable d'enduction de l'étape  $l_i \geq 2$  est identique ou différente de celle de l'étape d'imprégnation  $l_i = 1$ .

Avantageusement, la fluidité du liquide silicone d'enduction est moindre que celle du liquide silicone d'imprégnation.

5

Les compositions d'huiles silicone, y compris les compositions fluides d'imprégnation, mises œuvre dans le procédé selon l'invention comprennent un mélange de polyorganosiloxanes (a) et (b).

Les polyorganosiloxanes (a) utilisés dans la présente invention ont de préférence un motif de formule :



dans laquelle :

- W est un groupe alcényle,
- Z est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène, et ainsi que parmi les groupes aryles,
- a est 1 ou 2, b est 0, 1 ou 2 et a + b est compris entre 1 et 3,
- éventuellement au moins une partie des autres motifs sont des motifs de formule moyenne :



dans laquelle W a la même signification que ci-dessus et c a une valeur comprise entre 0 et 3.

Le polyorganosiloxane (a) peut être très majoritairement formé de motifs de formule (a.1) ou peut contenir, en outre, des motifs de formule (a.2). De même, il peut présenter une structure linéaire. Son degré de polymérisation est, de préférence, compris entre 2 et 5 000.

W est généralement choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle et phényle, 60 % molaire au moins des radicaux W étant des radicaux méthyle.

Des exemples de motifs siloxyle de formule (a.1) sont le motif vinyldiméthylsiloxane, le motif vinylphénylméthylsiloxane et le motif vinylsiloxane.

Des exemples de motifs siloxyle de formule (a.2) sont les motifs  $SiO_{4/2}$ , diméthylsiloxane, méthylphénylsiloxane, diphenylsiloxane, méthylsiloxane et phénylsiloxane.

Des exemples de polyorganosiloxanes (a) sont les diméthylpolysiloxanes à extrémités diméthylvinylsilyle, les copolymères méthylvinylidiméthylpolysiloxanes à

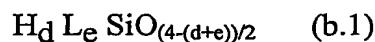
extrémités triméthylsilyle, les copolymères méthylvinyl diméthylpolysiloxanes à extrémités diméthylvinylsilyle, les méthylvinylpolysiloxanes cycliques.

La viscosité dynamique  $\eta_d$  de ce polyorganosiloxane (a) est comprise entre 0,01 et 5 200 Pa.s, de préférence entre 0,01 et 100 Pa.s.

De préférence, le POS (a) comprend au moins 98 % de motifs siloxyle D:  $-R_2SiO_{2/2}$  avec R répondant à la même définition que W ou Z, ce pourcentage correspondant à un nombre de motifs pour 100 atomes de silicium.

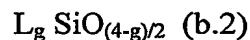
10

En ce qui concerne les compositions d'huiles de silicium selon l'invention, les compositions préférées de polyorganosiloxane (b) comportent le motif siloxyle de formule :



15 dans laquelle :

- L est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène, et ainsi que parmi les groupes aryles ;
- 20 - d est 1 ou 2, e est 0, 1 ou 2 et d + e a une valeur comprise entre 1 et 3 ;
- éventuellement, au moins une partie des autres motifs étant des motifs de formule moyenne :



25 dans laquelle L a la même signification que ci-dessus et g a une valeur comprise entre 0 et 3.

A titre d'exemples de polyorganosiloxane (b), on peut citer le poly(diméthylsiloxane) (méthylhydrogénosiloxyl)  $\alpha, \omega$  diméthylhydrogénosiloxane.

30 Le polyorganosiloxane (b) peut être uniquement formé de motifs de formule (b.1) ou comporte en plus des motifs de formule (b.2).

Le polyorganosiloxane (b) peut présenter une structure linéaire, ramifiée, cyclique ou en réseau. Le degré de polymérisation est supérieur ou égal à 2. Plus généralement, il est inférieur à 100.

35 La viscosité dynamique  $\eta_d$  de ce polyorganosiloxane (b) est comprise entre 5 et 1000 mPa.s, de préférence entre 10 et 100 mPa.s.

Le groupe L a la même signification que le groupe Z ci-dessus.

Des exemples de motifs de formule (b.1) sont :  $H(CH_3)_2SiO_{1/2}$ ,  $HCH_3SiO_{2/2}$ ,  $H(C_6H_5)SiO_{2/2}$ .

Les exemples de motifs de formule (b.2) sont les mêmes que ceux donnés plus haut pour les motifs de formule (a.2).

Des exemples de polyorganosiloxane (b) sont :

- les diméthylpolysiloxanes à extrémités hydrogénodiméthylsilyle,
- 5 - les copolymères à motifs (diméthyl)-(hydrogénométhyl)polysiloxanes à extrémités triméthylsilyle,
- les copolymères à motifs diméthyl-hydrogénométhylpolysiloxanes à extrémités hydrogénodiméthylsilyle,
- les hydrogénométhylpolysiloxanes à extrémités triméthylsilyle,
- 10 - les hydrogénométhylpolysiloxanes cycliques,
- les résines hydrogénosiloxaniques comportant des motifs siloxyles M :  $R_3SiO_{1/2}$ , Q :  $SiO_{4/2}$  et/ou T :  $RSiO_{3/2}$ , éventuellement D :  $-R_2SiO_{2/2}$ , avec R = H ou répondant à la même définition que L.

15 Comme autres exemples de groupes hydrocarbonés Z ou L, monovalents susceptibles d'être présents dans les POS (a) et (b) susvisés, on peut citer : méthyle, éthyle ; n-propyle ; i-propyle ; n-butyle ; i-butyle ; t-butyle ; chlorométhyle ; dichlorométhyle ;  $\alpha$ -chloroéthyle ;  $\alpha$ ,  $\beta$ -dichloroéthyle ; fluorométhyle ; difluorométhyle ;  $\alpha$ ,  $\beta$ -difluoroéthyle ; trifluoro-3,3,3-propyle ; trifluorocyclopropyle ; trifluoro-4,4,4 butyle ; 20 hexafluoro-3,3,5,5,5,5 pentyle ;  $\beta$ -cyanoéthyle,  $\gamma$ -cyanopropyle ; phényle ; p-chlorophényle ; m-chlorophényle ; dichloro-3,5-phényle ; trichlorophényle ; tétrachloro-phényle ; o-, p- ou m-tolyle ;  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -trifluorotolyle ; xylyle (diméthyle-2,3 phényle ; diméthyle-3,4-phényle).

25 Ces groupements peuvent être éventuellement halogénés, ou bien encore être choisis parmi les radicaux cyanoalkyles.

Les halogènes sont par exemple le fluor, le chlore, le brome et l'iode, de préférence le chlore ou le fluor.

Les POS (a) et (b) peuvent être constitués de mélanges de différentes huiles silicone.

30 De préférence, les proportions de (a) et de (b) sont telles que le rapport molaire des atomes d'hydrogène liés au silicium dans (b) sur les radicaux alcényles liés au silicium dans (a) est compris entre 0,4 et 10.

35 Selon une variante la phase silicone de la composition comprend au moins une résine polyorganosiloxane (g), comportant au moins un reste alcényle dans sa structure, et cette résine présente une teneur pondérale en groupe(s) alcényle(s) comprise entre 0,1 et 20 % en poids et, de préférence, entre 0,2 et 10 % en poids.

Ces résines sont des oligomères ou polymères organopolysiloxanes ramifiés bien connus et disponibles dans le commerce. Elles se présentent de préférence sous la forme de solutions siloxaniques. Elles présentent, dans leur structure, au moins deux motifs différents choisis parmi ceux de formule  $R_3SiO_{0,5}$  (motif M),  $R_2SiO$  (motif D),  $RSiO_{1,5}$  (motif T) et  $SiO_2$  (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou Q.

Les radicaux R sont identiques ou différents et sont choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en  $C_1 - C_6$ , les radicaux alcényles en  $C_2 - C_4$  phényle, trifluoro-3,3,3 propyle. On peut citer par exemple : comme radicaux R alkyles, les radicaux méthyle, éthyle, isopropyle, tertiobutyle et n-hexyle, et comme radicaux R alcényles, les radicaux vinyles.

On doit comprendre que dans les résines (g) du type précité, une partie des radicaux R sont des radicaux alcényles.

Comme exemples d'oligomères ou de polymères organopolysiloxanes ramifiés, on peut citer les résines MQ, les résines MDQ, les résines TD et les résines MDT, les fonctions 15 alcényles pouvant être portées par les motifs M, D et/ou T. Comme exemple de résines qui conviennent particulièrement bien, on peut citer les résines MDQ ou MQ vinylées ayant une teneur pondérale en groupes vinyle comprise entre 0,2 et 10 % en poids, ces groupes vinyle étant portés par les motifs M et/ou D.

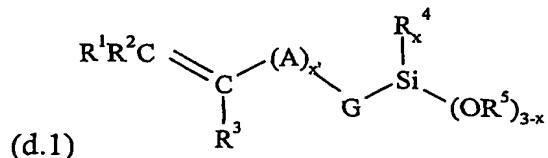
Cette résine de structure est avantageusement présente dans une concentration comprise 20 entre 10 et 70 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la composition, de préférence entre 30 et 60 % en poids et, plus préférentiellement encore, entre 40 et 60 % en poids.

La réaction de polyaddition est bien connue par l'homme du métier. On peut 25 d'ailleurs utiliser un catalyseur dans cette réaction. Ce catalyseur peut notamment être choisi parmi les composés du platine et du rhodium. On peut, en particulier, utiliser les complexes du platine et d'un produit organique décrit dans les brevets US-A-3 159 601, US-A-3 159 602, US-A-3 220 972 et les brevets européens EP-A-0 057 459, EP-A-0 188 978 et EP-A-0 190 530, les complexes du platine et d'organosiloxanes vinylés 30 décrits dans les brevets US-A-3 419 593, US-A-3 715 334, US-A-3 377 432 et US-A-3 814 730. Le catalyseur généralement préféré est le platine. Dans ce cas, la quantité pondérale de catalyseur (c), calculée en poids de platine-métal, est généralement comprise entre 2 et 400 ppm, de préférence entre 5 et 100 ppm basés sur le poids total des polyorganosiloxanes (a) et (b).

35

Dans un mode de réalisation avantageux du procédé selon l'invention, on peut utiliser un promoteur d'adhérence. Ce promoteur d'adhérence peut par exemple comprendre :

(d.1) au moins un organosilane alcoxylé répondant à la formule générale suivante :



5 dans laquelle :

- $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$  sont des radicaux hydrogénés ou hydrocarbonés identiques ou différents entre eux et représentant l'hydrogène, un alkyle linéaire ramifié en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ou un phényle éventuellement substitué par au moins un alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_3$  ;
- $\text{A}$  est un alkylène linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ;
- 10 -  $\text{G}$  est un lien valenciel ;
- $\text{R}^4$  et  $\text{R}^5$  sont des radicaux identiques ou différents et représentent un alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  linéaire ou ramifié ;
- $\text{x}' = 0$  ou  $1$
- $\text{x} = 0$  à  $2$ ,

15 ledit composé (d.1) étant de préférence du vinyltriméthoxysilane (VTMS) ;

(d.2) au moins un composé organosilicié comprenant au moins un radical époxy, ledit composé (d.2) étant de préférence du 3-Glycidoxypropytriméthoxysilane (GLYMO) ;

20 (d.3) au moins un chélate de métal  $\text{M}$  et/ou un alcoxyde métallique de formule générale  $\text{M}(\text{OJ})_n$ , avec  $n$  = valence de  $\text{M}$  et  $\text{J}$  = alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1\text{-C}_8$ ,  $\text{M}$  étant choisi dans le groupe formé par : Ti, Zr, Ge, Li, Mn, Fe, Al, Mg, ledit composé (d.3) étant de préférence du titanate de tert.butyle.

25

Les proportions des (d.1), (d.2) et (d.3), exprimée en % en poids par rapport au total des trois, sont de préférence les suivantes :

$$(d.1) \geq 10,$$

$$(d.2) \geq 10,$$

$$(d.3) \leq 80.$$

30 Par ailleurs, ce promoteur d'adhérence (d) est de préférence présent à raison de 0,1 à 10 %, de préférence 0,5 à 5 % et plus préférentiellement encore 1 à 2,5 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la composition.

Il est aussi possible de prévoir une charge (e) qui sera de préférence minérale. Elle peut être constituée par des produits choisis parmi les matières siliceuses (ou non).

S'agissant des matières siliceuses, elles peuvent jouer le rôle de charge renforçante 5 ou semi-renforçante.

Les charges siliceuses renforçantes sont choisies parmi les silices colloïdales, les poudres de silice de combustion et de précipitation ou leur mélange.

Ces poudres présentent une taille moyenne de particule généralement inférieure à 0,1  $\mu\text{m}$  et une surface spécifique BET supérieure à  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , de préférence comprise entre 100 10 et  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Les charges siliceuses semi-renforçantes telles que des terres de diatomées ou du quartz broyé, peuvent être également employées.

En ce qui concerne les matières minérales non siliceuses, elles peuvent intervenir comme charge minérale semi-renforçante ou de bourrage. Des exemples de ces charges 15 non siliceuses utilisables seules ou en mélange sont le noir de carbone, le dioxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'alumine hydratée, la vermiculite expansée, le zircone, un zirconate, la vermiculite non expansée, le carbonate de calcium, l'oxyde de zinc, le mica, le talc, l'oxyde de fer, le sulfate de baryum et la chaux éteinte. Ces charges ont une granulométrie généralement comprise entre 0,01 et 300  $\mu\text{m}$  et une surface BET inférieure à 20  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ .

De façon pratique mais non limitative, la charge employée est une silice.

La charge peut être traitée à l'aide de tout agent de compatibilisation approprié et notamment l'hexaméthyldisilazane. Pour plus de détails à cet égard, on peut se référer par exemple au brevet FR-B-2 764 894.

Sur le plan pondéral, on préfère mettre en œuvre une quantité de charge comprise 25 entre 5 et 30, de préférence entre 7 et 20 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la composition.

Avantageusement, la composition élastomère silicone comprend en outre au moins un ralentisseur (f) de la réaction d'addition (inhibiteur de réticulation), choisi parmi les 30 composés suivants :

- polyorganosiloxanes, avantageusement cycliques et substitués par au moins un alcényle, le tétraméthylvinyltérasiloxane étant particulièrement préféré,
- la pyridine,
- les phosphines et les phosphites organiques,
- les amides insaturés,
- les maléates alkylés
- et les alcools acétyléniques.

Ces alcools acétyléniques, (Cf. FR-B-1 528 464 et FR-A-2 372 874), qui font partie des bloqueurs thermiques de réaction d'hydrosilylation préférés, ont pour formule :



5

formule dans laquelle :

- R est un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle ;
- R' est H ou un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle ;
- les radicaux R, R' et l'atome de carbone situé en  $\alpha$  de la triple liaison pouvant éventuellement former un cycle ;
- le nombre total d'atomes de carbone contenu dans R et R' étant d'au moins 5, de préférence de 9 à 20.

15 Lesdits alcools sont, de préférence, choisis parmi ceux présentant un point d'ébullition supérieur à 250°C. On peut citer à titre d'exemples :

- l'éthynyl-1-cyclohexanol 1 ;
- le méthyl-3 dodécyne-1 ol-3 ;
- le triméthyl-3,7,11 dodécyne-1 ol-3 ;
- le diphenyl-1,1 propyne-2 ol-1 ;
- l'éthyl-3 éthyl-6 nonyne-1 ol-3 ;
- le méthyl-3 pentadécyne-1 ol-3.

20 Ces alcools  $\alpha$ -acétyléniques sont des produits du commerce.

Un tel ralentisseur (f) est présent à raison de 3 000 ppm au maximum, de préférence à raison de 100 à 2000 ppm par rapport au poids total des organopolysiloxanes (a) et (b).

25

Concernant les additifs fonctionnels (h) susceptibles d'être mis en oeuvre, il peut s'agir de produits couvrants tels que par exemple des pigments/colorants ou des stabilisants.

30

Dans le procédé selon l'invention, on peut également utiliser un système bicomposant précurseur de la composition. Ce système bicomposant est caractérisé en ce que :

- il se présente en deux parties A et B distinctes destinées à être mélangées pour former la composition en ce que l'une de ces parties A et B comprend le catalyseur (c) et une seule espèce (a) ou (b) de polyorganosiloxane; et
- la partie A ou B contenant le polyorganosiloxane (b) est exempte de composé (d.3) du promoteur (d).

35

C'est ainsi que la composition peut, par exemple, être constituée d'une partie A comprenant les composés (d.1) et (d.2) tandis que la partie B contient le composé (d.3).

Pour obtenir la composition élastomère silicone bicomposant A-B.

5 Dans le cas où une charge est mise en oeuvre, il est avantageux de préparer tout d'abord un empâtage primaire en mélangeant une charge minérale, au moins une partie du POS (b), ainsi qu'au moins une partie du polyorganosiloxane (a).

10 Cet empâtage sert de base pour obtenir, d'une part, une partie A résultant du mélange de ce dernier avec le polyorganosiloxane (b) éventuellement un inhibiteur de réticulation et enfin les composés (d.1) et (d.2) du promoteur (d). La partie B est réalisée par mélange d'une partie de l'empâtage visé ci-dessus et de polyorganosiloxane (a), de catalyseur (Pt) et de composés (d.3) du promoteur (d).

La viscosité des parties A et B et de leur mélange peut être ajustée en jouant sur les quantités des constituants et en choisissant les polyorganosiloxanes de viscosité différente.

15 Dans le cas où un ou plusieurs additifs fonctionnels (h) sont employés, ils sont répartis dans les parties A et B selon leur affinité avec le contenu de A et B.

Une fois mélangées l'une à l'autre les parties A et B forment une composition élastomère silicone (RTV-2) prête à l'emploi, qui peut être appliquée sur le support par tout moyen d'imprégnation approprié (par exemple foulardage), et éventuellement tout moyen d'imprégnation approprié (par exemple racle ou cylindre).

20

La réticulation de la composition silicone liquide (fluide) appliquée sur le textile architectural à imprégner, voire à revêtir, est généralement activée par exemple en chauffant le textile architectural imprégné, voire revêtu, à une température comprise entre 50 et 200°C, en tenant bien évidemment compte de la résistance maximale du support à la chaleur.

25 Un autre objet de l'invention est constitué par une membrane silicone architecturale susceptible d'être obtenue, par le procédé selon l'invention (composite *textile architectural/silicone*):

Cette membrane composite est caractérisée en ce qu'elle est imprégnée à cœur d'élastomère silicone réticulé obtenu à partir d'une composition silicone liquide, telle que définie ci-dessus dans le cadre de la description du procédé selon l'invention, cette composition étant par ailleurs fluide et obtenue en ayant recours ni à une dilution, ni à une solubilisation, ni à une émulsification.

30 Avantageusement, le textile architectural entrant dans la constitution de cette membrane est formé par un tissu, un non-tissé, un tricot ou plus généralement tout support fibreux choisi dans le groupe de matériaux comprenant : le verre, la silice, les métaux, la céramique, le carbure de silicium, le carbone, le bore, le basalte, les fibres naturelles comme le coton, la laine, le chanvre, le lin, les fibres artificielles comme la viscose, ou des

fibres cellulosiques, les fibres synthétiques comme les polyesters, les polyamides, les polyacryliques, les chlorofibres, les polyoléfines, les caoutchoucs synthétiques, l'alcool polyvinyle, les aramides, les fluorofibres, les phénoliques ...

5 L'invention vise également une membrane silicone architecturale (*composite textile architectural/ élastomère silicone réticulé*) susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention ou à partir du système bicomposant susvisé, caractérisé par une remontée capillaire de moins de 20 mm, de préférence de moins de 10 mm et plus préférentiellement encore égale à 0, la remontée capillaire étant mesurée selon un test T.

10 Avantageusement, la membrane silicone architecturale correspondant à un textile architectural enduit tel que défini ci dessus ou obtenu par le procédé décrit supra, constitue une membrane de choix pour l'architecture intérieure ou extérieure ou la protection solaire, notamment du fait de sa remontée capillaire faible, voire nulle.

15 Suivant une caractéristique préférée, une telle membrane a un poids inférieur à 2000 g/m<sup>2</sup> et préférentiellement un poids compris entre 400 et 1500 g/m<sup>2</sup>

### Description des figures

20 - **La figure 1** est un cliché d'une coupe d'un composite de silicone à base de matériau fibreux.

- **La figure 2** est un schéma représentant les résultats d'un test T comparatif de remontée capillaire, effectué sur trois bandes de tissu  $\alpha$  (témoin) et  $\beta$ a,  $\beta$ b (exemple I.7).

25 Les exemples qui suivent ont pour vocation d'illustrer des modes particuliers de réalisation de membranes silicones architecturales selon l'invention, sans limiter celle-ci à ces simples modes particuliers.

### EXAMPLE I : Préparation, imprégnation et propriétés d'une composition d'huiles de silicone selon l'invention

#### I.1- Préparation

Dans un réacteur à température ambiante, on mélange progressivement, dans les proportions indiquées ci-après (parties en poids) :

35 - 96,6 parties d'une résine M M(Vi) D(Vi) DQ contenant env. 0.6% de Vi  
- 11 parties de poly (diMe)(Mehydrogénénosiloxy)  $\alpha,\omega$  diMehydrogéné siloxy, de viscosité 25 mPa.s et contenant 20% de SiH  
- 0,025 partie d'éthynylcyclohexanol

- 1 partie de vinyltriméthoxysilane
- 1 partie de 3-glycidoxypyropyltriméthoxysilane
- 0,4 partie de titanate de butyle
- 0,022 partie de catalyseur de réticulation au platine Karstedt.

5 Note : Me correspond à un radical méthyle.

### **I.2- Propriétés de la composition ainsi préparée**

#### - Viscosité :

10 On mesure la viscosité de la composition préparée au moyen d'un viscosimètre Brookfield : Viscosité = 2,3 Pa .s

#### - Réactivité :

La réactivité du bain est appréciée par la mesure de son temps de gel dans un GelTimer GelNorm commercialisé par OSI : Réactivité à 70°C = 30 min

15 **I.3- Imprégnation**

I.3-a Un tissu polyester de 200g/m<sup>2</sup> est imprégné de la composition au moyen d'une calandre de laboratoire.

Les conditions de l'imprégnation sont les suivantes :

20

- diamètre des cylindres 10 cm (largeur 25cm)
- vitesse de défilement 1 m/min
- pression appliquée 20kg/cm
- taux d'exprimage 35%

I.3-b Un tissu de verre de 300 g/m<sup>2</sup> est imprégné de la composition au moyen d'une calandre de laboratoire.

25 Les conditions de l'imprégnation sont les suivantes :

- diamètre des cylindres 10 cm (largeur 25cm)
- vitesse de défilement 1 m/min
- pression appliquée 22 kg/cm
- taux d'exprimage 30 %

30

### **I.4- Réticulation**

La composition silicone déposée est réticulée en plaçant la membrane architecturale (composite) résultante de l'essai I.3-a ou I.3-b dans une étuve ventilée à 150°C pendant 1 min.

### **I.5- Propriétés mécaniques de l'élastomère silicone d'imprégnation après réticulation**

Les propriétés mécaniques d'usage sont établies selon les normes du métier sur la base de pion de 6mm d'épaisseur pour la dureté et de plaque test de 2mm d'épaisseur pour les expériences en rupture. La réticulation est rendue complète par une cuisson en étuve ventilée de 30min à 150°C.

5	Dureté Shore A	= 33
	Résistance à la rupture	= 3,9 MPa
	Elongation à rupture	= 140 %

#### I.6- Contrôle de l'imprégnation

10 On observe la pénétration de la composition dans le tissu par Microscopie Electronique à Balayage.

15 Le cliché de la figure 1 présente une vue en coupe du composite obtenu à partir de l'exemple I.3-a. L'échelle correspondante est affichée sur l'image. Il démontre la qualité de l'imprégnation en révélant la compacité du composite résultant. Ce cliché montre la qualité de l'imprégnation obtenue par le procédé objet de l'invention. L'absence de solvant de fluidification ou d'émulsion permet d'éviter la formation de poches de solvant dans la matrice de la composition de silicium réticulée.

20

#### I.7- Résistance à la remontée capillaire

25 **Procédure analytique :**

La remontée capillaire est donnée par la hauteur de remontée d'un liquide avec lequel l'extrémité d'une bande de composite est en contact, selon un test T.

**Le test T est conduit comme suit :**

30

- on découpe une bande de 2 x 20 cm du composite matériau fibreux silicium,
- on prépare un bac contenant une encre colorée (par exemple de l'encre pour stylo plume),
- on suspend verticalement la bande de matériau fibreux découpée au-dessus du bac d'encre de manière à faire affleurer la bande sur l'encre,

35

- on définit le niveau 0 comme étant la ligne de ménisque de l'encre sur la bande,
- la bande de composite est laissée en place jusqu'à ce que le front de remontée de l'encre s'équilibre,

- on mesure la hauteur (H) en millimètres correspondant à la différence entre le niveau 0 et le niveau de remontée maximal de l'encre le long de la bande.

La remontée capillaire est définie par la distance H.

5 La résistance à la remontée capillaire est inversement proportionnelle à H.

### Résultats

Les schémas de la figure 2 représentent comparativement la trace de telles remontées capillaires pour trois bandes de tissu :

- 10 - la bande témoin  $\alpha$  de gauche correspond à une bande découpée d'un matériau fibreux non imprégné et enduit de 200g/m<sup>2</sup> d'élastomère silicone, sur chaque face ;
- la bande  $\beta_a$  du centre correspond à une bande découpée d'un composite selon l'invention, c'est-à-dire réalisé à partir d'un matériau fibreux à base de polyester, imprégné selon l'invention, puis enduit de 120g/m<sup>2</sup> d'élastomère silicone sur chaque face ;
- 15 - la bande  $\beta_b$  de droite correspond à une bande découpée d'un composite selon l'invention, c'est-à-dire réalisé à partir d'un matériau fibreux à base de verre, imprégné selon l'invention, puis enduit de 100g/m<sup>2</sup> d'élastomère silicone sur chaque face

20 Les bandes ( $\beta$ ) de la membrane architecturale silicone (composite) selon l'invention présentent une remontée capillaire nulle, tandis que la bande ( $\alpha$ ) témoin présente une remontée capillaire sur plus de 100 mm.

On voit ainsi clairement que l'imprégnation selon l'invention prémunit de la remontée qui se fait sur l'intégralité de l'échantillon en son absence.

25 On a montré une formulation capable de faire le compromis d'une faible viscosité apte à l'imprégnation de textiles et de propriétés mécaniques suffisantes pour les caractéristiques du composite. On notera que les propriétés atteintes permettent de classer le produit dans la gamme des élastomères ; en particulier l'elongation et la dureté sont typiques de cette classe.

30 Avec une telle composition, le niveau d'imprégnation du textile est excellent ce qui limite la remontée capillaire par infiltration le long de fibres du tissu qui seraient mal gainées par le polymère hydrophobant.

### EXAMPLE II : Compositions d'huiles silicones fluides selon l'invention

35

Les exemples ci-après démontrent qu'avec des compositions très fluides telles que celles présentées, on peut couvrir une large gamme de dureté des élastomères tout en conservant des propriétés mécaniques raisonnables.

Les compositions présentées sont comme dans le premier exemple préparées à froid par simple mélange. Néanmoins leur préparation se fait de manière à disposer de deux parties, A et B, qui sont associées entre elles selon le ratio 100 A / 10 B, juste avant leur utilisation.

5 Les tableaux (I) et (II) ci-après décrivent ces compositions et les propriétés qu'elles développent.

<b>TABLEAU I</b>	<b>2-1</b>	<b>2-2</b>	<b>2-3</b>
<b>Partie A</b>			
Résine M M <sup>vi</sup> D <sup>vi</sup> D Q titrant 0.6% Vi, constituée de 17% M 0.5% Mvi, 75% D, 1.5% D <sup>vi</sup> , 6% Q	92	90	45
Poly diMe Me Vi siloxane $\alpha,\omega$ -vinylé à 2.5% Vi et 0.4 Pa.s	0	0	45
Tétra Me, tétra Vi térasiloxane	0	2	0
Poly di Me di Me hydrogénogéno $\alpha,\omega$ -SiH à 7.5% SiH et 0.3 Pa.s	8	13	0
Poly di Me hydrogénogéno $\alpha\omega$ Me <sub>3</sub> de viscosité 0.02 Pa.s	0	0	8
Tri méthoxysilane de gamma méthacryloxypropyle	1	1	1
Tri méthoxysilane de gamma glycidoxypropyle	1	1	1
Ethynylcyclohexanol	250 ppm	250 ppm	250 ppm
<b>Partie B</b>			
Résine M M <sup>vi</sup> D <sup>vi</sup> D Q titrant 0.6% Vi, constituée de 17% M 0.5% Mvi, 75% D, 1.5% D <sup>vi</sup> , 6% Q	96	96	38
Poly diMe Me Vi siloxane $\alpha,\omega$ -vinylé à 2.5% Vi et 0.4 Pa.s	0	0	58
Orthotitanate de tétrabutyle	4	4	4
Catalyseur de Karstedt à 10% de platine	215 ppm	215 ppm	215 ppm
Dureté	Shore A	40	45
Résistance à la rupture	MPa	3.6	4.5
Elongation à la rupture	%	150	100
Viscosité A	mPa.s	2760	2040
Viscosité B	mPa.s	4150	4190
Viscosité A+B	mPa.s	3400	2250
			2950
			2480
			2920

**TABLEAU II**

	3-1	3-2	3-4	3-3
<b>Partie A</b>				
Suspension à 25% de silice renforçante dans un PDMS $\alpha\omega$ vinylée de viscosité 1.5 Pa.s	35	35	35	35
PDMS $\alpha\omega$ vinylée de viscosité 1.5 Pa.s	55	55	35	37
PDMS $\alpha\omega$ vinylée de viscosité 100 Pa.s	5	5	5	12
Poly diMe Me Vi siloxane $\alpha,\omega$ -vinylé à 2.5% Vi et 0.4 Pa.s	0	0	18	9
Poly di Me di Me hydrogénio $\alpha,\omega$ -SiH à 7.5% SiH et 0.3 Pa.s	1.1	2.3	5	3.8
PDMS $\alpha\omega$ SiH à 5% de SiH	4.2	0	0	0
Tri méthoxysilane de gamma méthacryloxypropyle	1	1	1	1
Tri méthoxysilane de gamma glycidoxypropyle	1	1	1	1
Ethynylcyclohexanol	500 ppm	500 ppm	500 ppm	400 ppm
<b>Partie B</b>				
Suspension à 25% de silice renforçante dans un PDMS $\alpha\omega$ vinylée de viscosité 1.5 Pa.s	40	40	40	40
PDMS $\alpha\omega$ vinylée de viscosité 1.5 Pa.s	56	56	56	56
Orthotitanate de tétrabutyle	4	4	4	4
Catalyseur de Karstedt à 10% de platine	215 ppm	215 ppm	215 ppm	215 ppm
Dureté Shore A	8	30	49	42
Résistance à la rupture MPa	0.76	1	1.5	2.25
Elongation à la rupture %	250	170	65	135
Viscosité A mPa.s	2910	3800	2580	4330
Viscosité B mPa.s	3400	3400	3400	3280
Viscosité A+B mPa.s	3270	4190	2870	4760

## REVENDICATIONS

-1- Procédé de réalisation d'une membrane silicone architecturale par imprégnation d'un textile architectural avec au moins un silicone, comprenant les étapes essentielles

5 suivantes :

-Ii = entier positif-

application sur un textile architectural d'une composition silicone liquide réticulable en élastomère, comprenant:

(a) au moins un polyorganosiloxane (POS) présentant, par molécule, au moins 10 deux groupes alcényles, de préférence en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> liés au silicium ;

(b) au moins un polyorganosiloxane présentant, par molécule, au moins trois atomes d'hydrogène liés au silicium ;

(c) une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur, de préférence composé d'au moins un métal appartenant au groupe du platine ;

15 (d) éventuellement au moins un promoteur d'adhérence ;

(e) éventuellement une charge minérale ;

(f) éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation ;

(i) éventuellement au moins une résine polyorganosiloxane ;

(j) et éventuellement des additifs fonctionnels pour conférer des propriétés 20 spécifiques ;

-IIIi = entier positif-

réticulation de la composition de silicone ;

-III-

éventuellement au moins une autre séquence opératoire comprenant les étapes

25 II<sub>i</sub> ≥ 2 et III<sub>i</sub> ≥ 2 (i étant un entier positif) répondant à la même définition que celle donnée ci-dessus pour les étapes Ii et IIi ;

**caractérisé en ce que**

30 - l'étape II<sub>i</sub>=1 est une étape d'imprégnation à cœur du textile architectural à l'aide d'une composition silicone liquide

➤ présentant :

\* avant réticulation une viscosité dynamique comprise entre 1000 et 7000 mPa.s, à 25°C, et plus préférentiellement comprise entre 2000 et 5000 mPa.s à 25°C avant 35 réticulation

\* et après réticulation complète par une cuisson en étuve ventilée de 30 minutes à 150°C, au moins l'une des propriétés mécaniques suivantes :

- une dureté Shore A au moins égale à 2, de préférence comprise entre 5 et 65 ;
- 5 - une résistance à la rupture au moins égale à 0,5 N.mm<sup>-1</sup>, de préférence au moins égale à 1,0 N.mm<sup>-1</sup> et plus préférentiellement au moins égale à 2 N.mm<sup>-1</sup> ;
- une élongation à la rupture au moins égale à 50 %, de préférence au moins égale à 100 % et plus préférentiellement au moins égale à 200 %,

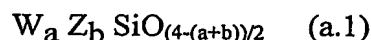
10 ➤ et étant par ailleurs fluide et obtenue en ayant recours ni à une dilution, ni à une solubilisation, ni à une émulsification,

15 - la membrane silicone architecturale ainsi obtenue ayant une remontée capillaire de moins de 20 mm, de préférence de moins de 10 mm et plus préférentiellement encore égale à 0, la remontée capillaire étant mesurée selon un test T

-2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'étape d'imprégnation comprend un foulardage.

20 -3- Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape III, dans laquelle l'étape II  $\geq 2$  d'application de silicone liquide est une enduction à l'aide d'une composition silicone liquide réticulable en élastomère.

25 -4- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le polyorganosiloxane (a) choisi présente des motifs de formule :



dans laquelle :

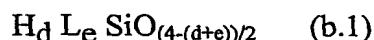
- W est un groupe alcényle,
- Z est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène, et ainsi que parmi les groupes aryles,
- 30 - a est 1 ou 2, b est 0, 1 ou 2 et a + b est compris entre 1 et 3,

- éventuellement au moins une partie des autres motifs sont des motifs de formule moyenne :



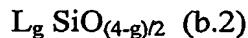
5 dans laquelle W a la même signification que ci-dessus et c a une valeur comprise entre 0 et 3.

-5- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, selon lequel le polyorganosiloxane (b) comporte le motif siloxyle de formule :



dans laquelle :

- L est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène, et ainsi que parmi les groupes aryles ;
- d est 1 ou 2, e est 0, 1 ou 2 et d + e a une valeur comprise entre 1 et 3 ;
- éventuellement, au moins une partie des autres motifs étant des motifs de formule moyenne :

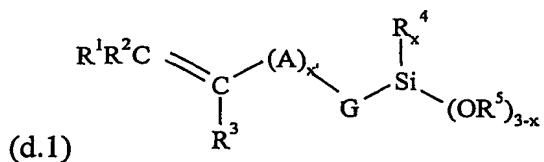


20 dans laquelle L a la même signification que ci-dessus et g a une valeur comprise entre 0 et 3.

-6- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les proportions de (a) et de (b) sont telles que le rapport molaire des atomes d'hydrogène liés 25 au silicium dans (b) sur les radicaux alcényles liés au silicium dans (a) est compris entre 0,4 et 10.

-7- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, selon lequel le promoteur d'adhérence comprend :

30 (d.1) au moins un organosilane alcoxylé répondant à la formule générale suivante:



dans laquelle :

- $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  sont des radicaux hydrogénés ou hydrocarbonés identiques ou différents entre eux et représentant l'hydrogène, un alkyle linéaire ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un phényle éventuellement substitué par au moins un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> ;

- A est un alkylène linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

5 - G est un lien valenciel ;

-  $R^4$  et  $R^5$  sont des radicaux identiques ou différents et représentent un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> linéaire ou ramifié ;

-  $x' = 0$  ou 1

-  $x = 0$  à 2,

10 ledit composé (d.1) étant de préférence du vinyltriméthoxysilane (VTMS) ;

(d.2) au moins un composé organosilicié comprenant au moins un radical époxy, ledit composé (d.2) étant de préférence du 3-Glycidoxypyropyltriméthoxysilane (GLYMO) ;

15 (d.3) au moins un chélate de métal M et/ou un alcoxyde métallique de formule générale M (OJ)<sub>n</sub>, avec n = valence de M et J = alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>, M étant choisi dans le groupe formé par : Ti, Zr, Ge, Li, Mn, Fe, Al, Mg, ledit composé (d.3) étant de préférence du titanate de tert.butyle.

20 -8- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, selon lequel le promoteur d'adhérence est présent à raison de 0,1 à 10 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants.

-9- Membrane silicone architecturale susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le textile architectural est imprégné à cœur d'élastomère silicone réticulé obtenu à partir d'une composition silicone liquide, telle que définie ci-dessus dans le cadre des revendications 1 à 8 de procédé.

-10- Membrane silicone architecturale selon la revendication 9, caractérisée en ce que le tissu architectural enduit qui entre dans la constitution est formé par un support fibreux choisi dans le groupe de matériaux comprenant : le verre, la silice, les métaux, la céramique, le carbure de silicium, le carbone, le bore, le basalte, les fibres naturelles comme le coton, la laine, le chanvre, le lin, les fibres artificielles comme la viscose, ou des fibres cellulosiques, les fibres synthétiques comme les polyesters, les polyamides, les polyacryliques, les chlorofibres, les polyoléfines, les caoutchoucs synthétiques, l'alcool polyvinyle, les aramides, les fluorofibres, les phénoliques.

-11- Membrane silicone architecturale selon la revendication 9 ou 10, caractérisée par une remontée capillaire de moins de 20 mm, de préférence de moins de 10 mm et plus préférentiellement encore égale à 0, la remontée capillaire étant mesurée selon un test T.

5 -12- Membrane architecturale selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisée en ce qu'elle présente un poids inférieur à 2000g/m<sup>2</sup> et de préférence compris entre 400 et 1500g/m<sup>2</sup>.

BEST AVAILABLE COPY

1/1

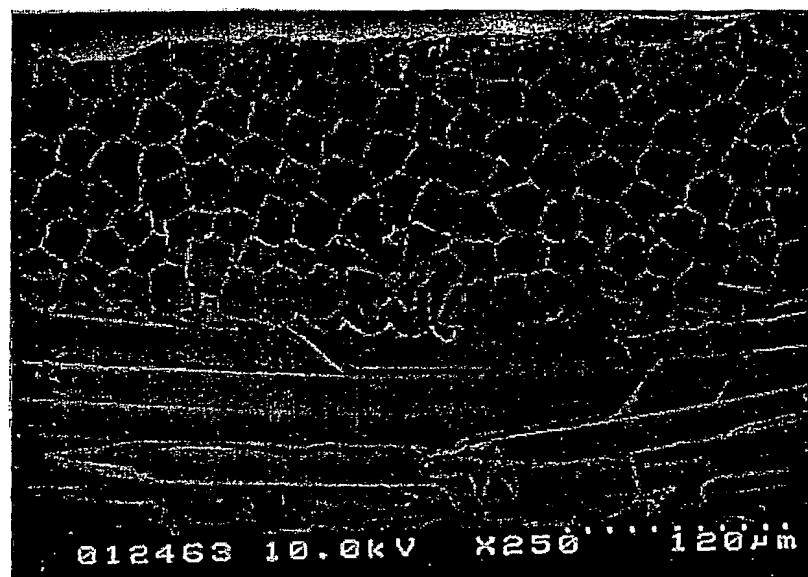


Fig.1

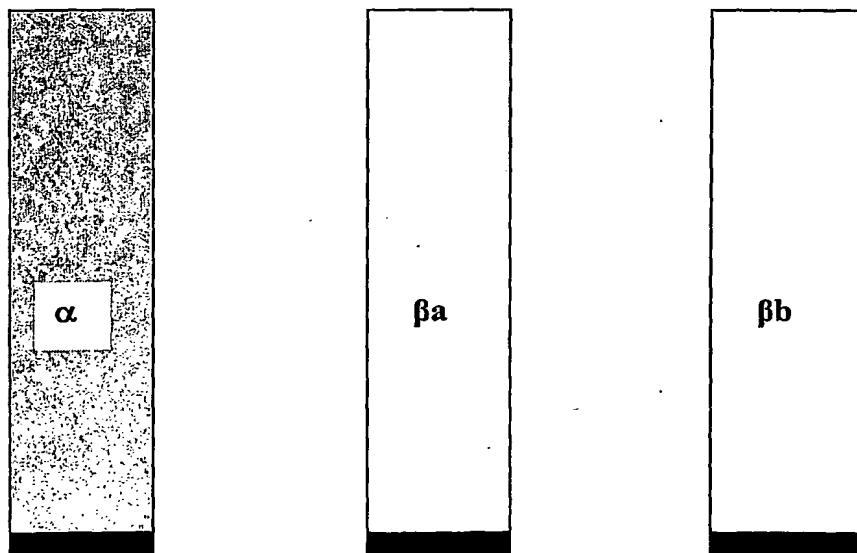


Fig.2